Ueber die
Oxydation der Tiglinsäure u. Angelicasäure
mit
Kaliumpermanganat.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Facultät

der

Kaiser-Wilhelms-Universität Strassburg

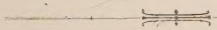
zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

MAX PENSCHUCK

aus **Tilsit.**



STRASSBURG i. E.
Buchdruckerei C. Goeller, Magdalenengasse 20.
1893.

Nachstehende Untersuchung wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Fittig im chemischen Laboratorium der Kaiser-Wilhelms-Universität zu Strassburg ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer spreche ich an dieser Stelle für das mir entgegengebrachte Wohlwollen und für den mir geleisteten Beistand meinen aufrichtigen Dank aus.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547613_0160

Ueber die Oxydation der Tiglinsäure und Angelicasäure mit Kaliumpermanganat.

Im Jahre 1879 machte Tanatar die interessante Beobachtung, dass Kaliumpermanganat auf Fumarsäure in alkalischer Lösung eine ruhige und gelinde Wirkung ausübt, indem unter geeigneten Bedingungen eine Spaltung des Moleküls am Orte der doppelten Bindung meistens vermieden und die Säure zu einer Dioxysäure oxydiert wird. Er erhielt auf diese Weise nach seiner Angabe aus Fumarsäure eine Bioxyfumarsäure und aus Maleinsäure eine Trioxymaleinsäure. Diese Angaben wurden jedoch später von Kekulé und Anschütz dahin berichtigt, dass die beiden Verbindungen mit der Traubensäure resp. inaktiven Weinsäure identisch seien. (Bericht 13,2150. Bericht 14,713.) Es war also bei dieser Reaktion eine Anlagerung von Hydroxylgruppen vor sich gegangen, welche durch den Einfluss des Sauerstoffs auf Wasser, das demnach an der Reaktion teilnimmt, gebildet wurden. Bisher hatte man immer versucht, wenn nicht die Darstellungsweise selbst den Beweis erbrachte, aus dem Verhalten der ungesättigten Säuren gegen geeignete Reagentien, wie Oxydations-

mittel, Halogen, Halogenwasserstoff u. s. w. sichere Anhaltspunkte für die Konstitution dieser Säuren zu gewinnen; doch seitdem man erkannte, dass bei Anwendung dieser Mittel oft eine Umlagerung der Atome im Molekül stattfand, indem die labilere Form der Verbindung zunächst in die stabilere übergeführt wurde, bevor eine weitere Einwirkung eintrat, und dass es aus diesem Grunde erklärlich sei, wenn verschiedene isomere ungesättigte Säuren bei Behandlung mit den erwähnten Reagentien in dieselben Verbindungen übergeführt werden, musste die beweisführende Kraft dieser Methode mehr und mehr zurücktreten. Von der Tanatar'schen Reaktion war dieser modifizierende Einfluss wohl kaum zu erwarten und sie schien daher geeignet, uns einen näheren Anfschluss über die Isomerie der ungesättigten Säuren geben zu können. Um nun allgemein das Verhalten der ungesättigten Säuren gegen Kaliumpermanganat zu prüfen und gleichzeitig die vorteilhaftesten Bedingungen für die Bildung von Dioxysäuren festzustellen, liess Herr Professor Fittig eine Reihe einfacher Säuren von bekannter Konstitution oxydieren. Aus den in dieser Richtung im hiesigen Laboratorium bis in alle Einzelheiten ausgeführten Versuchen geht hervor, dass sich die αβ ungesättigten Säuren in Dioxysäuren überführen lassen, welche nicht zur Lactonbildung befähigt sind, während die βγ und γδ Säuren auch Dioxysäuren geben, welche sich aber sehr leicht unter Abspaltung von Wasser in neutrale Oxylactone verwandeln. Damit aber war der Weg vorgeschrieben, auf dem man wohl in den meisten Fällen eine sichere Erklärung der so komplizierten Isomerieverhältnisse ungesättigter Säuren zu finden hoffen durfte und wir sehen an einer Anzahl

Arbeiten, die Fittig in Gemeinschaft mit seinen Schülern, wie Regel, Urban, u. a. ausführte, dass diese Hoffnung wohl berechtigt war und wie fruchtbringend jene einmal festgestellten Thatsachen in der Folge wurden. So konnte vielleicht auch die Frage nach der Konstitution der Angelicasäure beantwortet werden; denn kam ihr wirklich die ihr zuerst von Demarçay vorgeschriebene Formel:

$CH_2 = CH - CH < \begin{matrix} CH^3 \\ COOH \end{matrix}$ zu, so war zu erwarten,

dass sie bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat eine Dioxysäure liefern würde, die nach Analogie der gemachten Erfahrungen die Eigenschaft besass, sich in ein Oxylacton überführen zu lassen, während die der Tiglinsäure entsprechende Dioxysäure hierzu nicht befähigt sein würde.

Um hierüber Aufklärung zu erhalten, übertrug mir Herr Professor Fittig das Studium der Tiglinsäure und Angelicasäure in dieser Hinsicht.

Darstellung der Tiglinsäure und Angelicasäure aus dem Römisch-Kamillenöl.

Die Verseifung des Oeles wurde nach den von Fittig und Kopp (Ann. 195, 81) angegebenen Verhältnissen mit alkoholischen Kali ausgeführt. Um aber jede mögliche Umlagerung der Angelicasäure in Tiglinsäure unter dem Einfluss des überschüssigen Kalis von vorneherein auszuschliessen, wurde sie entgegen den ebendortselbst befindlichen Vorschriften nicht in der Wärme, sondern vielmehr in der Kälte bei 0^0 vorgenommen.

Unter häufigem Durchschütteln hatte die Reaktionsmasse nach Verlauf von 48 Stunden den eigentümlichen Geruch des Römisch-Kamillenöls fast vollständig verloren und es wurde nun, bevor die bei der Verseifung entstandenen Alkohole durch Destillation mit Wasser entfernt wurden, zunächst das noch vorhandene freie Alkali mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Die von den Alkoholen befreite wässrige Lösung der Kaliumsalze zersetzte ich dann mit verdünnter Schwefelsäure und destillierte die so freigemachten Säuren mit Wasserdämpfen, bis das Uebergehende keine saure Reaktion mehr zeigte. Sie sammelten sich zum weitaus grössten Teile als ein gelbliches auf dem Wasser schwimmendes Oel an, das leicht abgehoben werden konnte. Die noch in dem Wasser gelöste ziemlich beträchtliche Menge der Säuren konnte durch Neutralisation des gesammten Destillats mit kohlensaurem Natrium, Eindampfen bis zur Trockne und Zersetzen mit kalter Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, zurückgewonnen werden. Die ganze Menge des Säuregemisches wurde nun einer einmaligen fraktionierten Destillation unterworfen, der über 170° siedende Teil mit kohlensaurem Kalk neutralisiert und die Salzlösung auf dem Wasserbade biz zur Bildung einer dünnen Krystallhaut eingedampft. Nach dem Erkalten der so konzentrierten Lösung schied sich eine beträchtliche Menge Salz aus, welches sich nach dem Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser als reines tiglinsaures Calcium erwies. Als schliesslich nach wiederholter Konzentration der Filtrate keine Abscheidung von tiglinsaurem Calcium mehr erfolgte, wurde zur weiteren Trennung der Salze eine im hiesigen Laboratorium ge-

machte Beobachtung verwandt, nach welcher tiglinsaures Calcium in verdünntem Alkohol viel leichter löslich ist als das entsprechende angelicasaure Salz. Wurde daher jetzt die kalte gesättigte Lösung mit dem gleichen Volumen absoluten Alkohols gemischt, so schied sich nach kurzer Zeit angelicasaures Calcium in schönen Nadeln aus, während das tiglinsaure Salz vollständig in Lösung blieb. Nachdem aus dem Filtrat der Alkohol durch Destillation vollständig entfernt war, krystallisierte aus der wiederum konzentrierten Lösung entweder tiglinsaures Calcium aus oder es konnte durch erneuten Zusatz von Alkohol angelicasaures Calcium abgeschieden werden. Auf diese Weise gelang es eine scharfe Trennung beider Salze bis auf wenige Gramme zu erreichen. Die aus ihren Salzen mit verdünnter Salzsäure freigemachten Säuren erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt als vollkommen rein.

Oxydation der Tiglinsäure mit Kaliumpermanganat.

Die Oxydation der Tiglinsäure wurde ganz in der im hiesigen Laboratorium üblichen Weise ausgeführt. Je 5 gr der Säure wurden in einem geräumigen Kolben in 500 gr Wasser gelöst, mit kohlensaurem Kalium neutralisiert und schwach alkalisch gemacht. Zu der auf 0° abgekühlten Lösung liess ich mittelst eines Tropftrichters eine zweiprozentige Kaliumpermanganatlösung (auf ein Molek. Säure ein Molek. K $Mn O_4$) die ebenfalls abgekühlt worden war, unter fortwährendem Umschütteln des Kolbens in einem mit Eis gefüllten Gefässe tropfenweise hinzufliessen. Gleich die ersten

Tropfen der Permanganatlösung wurden rasch entfärbt unter Abscheidung von braunem Manganoxyd und die Lösung nahm nach kurzer Zeit den Geruch des Aldehyds an. Nach beendigter Reaktion wurden die Kolben einige Zeit stehen gelassen, dann die Manganoxyde von der überstehenden klaren Lösung abfiltriert und gut ausgewaschen.

Die stark alkalisch reagierende Flüssigkeit wurde hierauf mit verdünnter Schwefelsäure fast neutralisiert und auf dem Wasserbade bis auf ein kleines Volumen eingedampft. Diese stark konzentrierte, rotbraun gefärbte Lösung wurde nun in einen Schüttelcylinder gebracht, mit Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt worden war, angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Die ersten zehn Auszüge hinterliessen nach dem Abdestillieren des Aethers einen rotbraun gefärbten, dickflüssigen Rückstand, der jedoch im Verhältnis zu der angewandten Menge Tiglinsäure gering war. Daher wurde die Extraktion so lange fortgesetzt, bis keine wesentlichen Mengen in den Aether gingen. Um nun die unverändert gebliebene Säure und andere eventuell gebildete flüchtige Oxydationsprodukte von den nicht flüchtigen zu trennen, wurden die gesammten Aetherrückstände in Wasser gelöst und die Lösung so lange destilliert, bis das Uebergehende keine saure Reaktion mehr zeigte. Die Lösung der mit den Wasserdämpfen nicht flüchtigen Körper wurde darauf auf dem Wasserbade bis zur Syrupdicke eingedampft. Selbst nach wochenlangem Stehen über Schwefelsäure wurde dieser Syrup nicht fest, sondern nur zäher und dickflüssiger. Er wurde jetzt in ein trocknes Kölbchen gebracht, in

wenig Aether gelöst und dieses dann in eine Kältemischung gestellt. Nach mehreren Stunden waren einzelne schön ausgebildete Krystalle am Boden des Kölbchens bemerkbar, deren Menge sich bald vermehrte. Sie wurden herausgenommen, mit kaltem Aether gut abgewaschen, dann aber wieder in warmem Aether gelöst und einige Male aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert. Die Elementaranalyse der gut pulverisierten und über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrockneten Säure ergab folgende Zahlen:

I. 0,2369 gr Substanz lieferten 0,3900 gr CO_2 u. 0,1599 gr H_2O.

II. 0,2376 gr Substanz lieferten 0,3899 gr CO_2 u. 0,1623 gr H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C^5H^{10}O^4$:
I. 44,89 % C	44,77 % C
7,49 % H	7,46 % H.
II. 44,75 % C	
7,58 % H	

Es ist demnach diese Säure eine Dioxysäure. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 88°. Ich mache den Vorschlag, sie Tiglicerinsäure zu nennen. Dieselbe ist äusserst leicht in Wasser, Alkohol und Aceton löslich, dagegen unlöslich in Ligroin, Chloroform und Benzol. In heissem Aether ist sie leichter löslich als in kaltem und kann daher aus diesem Lösungsmittel leicht umkrystallisiert werden. An der Luft ist sie vollkommen beständig; mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Um festzustellen, ob die Säure befähigt sei, ein Oxylacton zu bilden, wurde ein Gramm derselben in wenig Wasser

gelöst, mit einigen Tropfen Salzsäure aufgekocht, dann in der Kälte mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht und mit Aether sehr oft ausgeschüttelt. Es konnte nichts extrahiert werden. Aus der angesäuerten Lösung konnte durch Ausschütteln mit Aether fast die ganze Menge der Säure — 0,98 gr — wiedergewonnen werden. Beim Erhitzen derselben auf Platinblech tritt der Geruch nach verbranntem Zucker auf. Ist sie einmal geschmolzen, so wird sie nur sehr schwierig wieder fest. Ihre Salze sind mit Ausnahme des Zinksalzes sehr leicht löslich in Wasser und nicht in krystallisiertem Zustande zu erhalten.

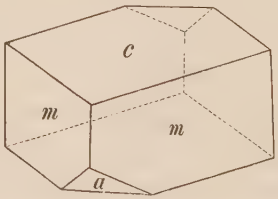
Herr Dr. Link war so freundlich, dieselbe krytallographisch zu bestimmen, wofür mir gestattet sei, noch an dieser Stelle meinen besten Dank zu sagen.

Tiglicerinsäure.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$\alpha : \delta : c = 1{,}0665 : 1 : 0{,}7903,$$
$$\beta = 73^{0}\ 26'.$$

Wasserklare, nach der Basis taflige Krystalle. Durchschnittliche Länge in der Richtung der c - Axe 1,5 mm., der δ - Axe 3 mm.



Es wurden beobachtet: $c = \{001\}$ O P, $m = \{110\}$ ∞ P, $\delta = \{\bar{1}01\} + P\infty$.

Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit parallel der Basis. Die Basis und das Orthodoma sind glänzend; die Prismen-Flächen dagegen sind matt, und geben nur sehr schwache und verwaschene Reflexe.

		Gemessen:	Berechnet:
c : m	= (001) : (110)	= *78° 30′	
m : m	= (110) : (1$\bar{1}$0)	= *91° 16′	
c : $\breve{e}$	= (001) : ($\bar{1}$01)	= *45° 15′	
m : $\breve{e}$	= ($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$01)	= 66° 30′	63° 52′.

Die Auslöschung auf der Basis und den Prismen-Flächen entspricht der Symmetrie; in dem spitzen Winkel der Prismen-Flächen bildet sie mit der Prismenkante einen Winkel von ca. c^a 25°.

Tiglicerinsaure Salze.

Tiglicerinsaures Baryum $(C^5H^9O^4)^2Ba$. Ein Gramm der reinen krystallisierten Säure wurde in Wasser gelöst und mit kohlensaurem Baryum in der Wärme neutralisiert. Beim Eindampfen der Lösung fand keine Abscheidung statt. Ueber Schwefelsäure im Exsiccator wurde die konzentrierte Lösung zäher und erstarrte allmählich zu einer weissen spröden Masse. In Wasser ist das Salz mithin leicht löslich; dagegen ist es unlöslich in absolutem Alkohol. Es lässt sich aus der wässrigen Lösung mittelst Alkohol in weissen Flocken ausfällen. Für die Analyse wurde sowohl das aus Wasser mit Alkohol abgeschiedene, wie das durch Verdunsten der wässrigen Lösung erhaltene Salz bei 100° getrocknet.

I. 0,1814 gr des getrockneten Salzes lieferten nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,1060 gr $BaSO_4$.

II. 0,2880 gr „ „ 0,1668 gr $BaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $(C^5H^9O^4)^2Ba$
I. 33,85 % Ba	33,99 % Ba.
II. 34,05 % Ba	

Tiglicerinsaures Calcium.

$(C^5H^9O^4)^2Ca$.

Das Calciumsalz wurde durch Neutralisieren der Lösung der reinen Säure mit kohlensaurem Calcium hergestellt. Nach dem Abfiltrieren des überschüssigen kohlensauren Kalks fand beim Eindampfen der Lösung keine Abscheidung statt. Ueber Schwefelsäure im Exsiccator erstarrte das Salz nach und nach zu einer spröden, porzellanartigen Masse. Das Salz ist ebenso wie das Baryumsalz sehr leicht löslich in Wasser, aber im Gegensatz zu diesem ziemlich leicht löslich in absolutem Alkohol. Es scheidet sich jedoch nicht aus diesem Lösungsmittel krystallisiert ab, sondern verbleibt nach dem Verdunsten desselben in amorphem Zustande.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

I. 0,2021 gr des trocknen Salzes gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0,0895 gr $CaSO_4$.
II. 0,1637 gr „ „ „ 0,0722 gr $CaSO_4$.

Gefunden:	Berechnet für $(C^5H^9O^4)^2Ca$
I. 13,02 % Ca	13,07 % Ca.
II. 12,97 % Ca	

Tiglicerinsaures Silber.

$C^5H^9O^4Ag$.

Durch Wechselzersetzung von Tiglicerinsaurem Calcium oder Barium, mit salpetersaurem Silber lässt sich

dieses Salz nicht gewinnen, da es in Wasser sehr leicht löslich ist. Auch auf Zusatz von absolutem Alkohol ist eine Ausscheidung nicht zu erreichen. Daher wurde das Salz durch Neutralisation der Säure mit kohlensaurem Silber hergestellt. Die Lösung konnte nicht auf dem Wasserbade eingedampft werden, da sehr schnell eine Zersetzung unter Abscheidung eines Silberspiegels eintrat. Aus der über Schwefelsäure im Exsiccator stark konzentrierten Lösung fällt das Salz auf Zusatz von Aether-Alkohol in dichten weissen Flocken aus, die sich am Lichte sehr schnell dunkler färben. Zur Analyse wurde das mit Aether-Alkohol gefällte und über Schwefelsäure getrocknete Salz benutzt.

0,2018 gr des trocknen Salzes verbrannten zu 0,1833 gr CO_2, 0.0688 gr H^2O und hinterliessen 0,0906 gr Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C^5 H^9 O^4 Ag$.
24,77 % C	24,89 % C
3,78 % H	3,73 % H
44,89 % Ag.	44,81 % Ag.

Tiglicerinsaures Zink.

$(C^5 H^9 O^4)^2 Zn$.

Das Zinksalz wurde durch Kochen der wässrigen Lösung der reinen Säure mit kohlensaurem Zink hergestellt. Die schwachsauer reagierende Lösung schied bei mässiger Konzentration auf dem Wasserbade das Salz in dichten weissen Flocken ab; beim Erkalten löste sich der Niederschlag wieder auf. Das Zink-

salz ist mithin in kaltem Wasser leichter löslich als in heissem. Die kalte konzentrierte Lösung des Salzes erstarrt beim Erwärmen zu einer dicken amorphen Masse. In absolutem Alkohol ist das Salz unlöslich. Es ist wasserfrei. Bei der Analyse des in der Wärme abgeschiedenen bei 100 ° getrockneten Salzes wurden folgende Zahlen gefunden.

I. 0,1853 gr. hinterliessen nach dem Glühen an der Luft 0,0452 ZnO.

II. 0,2051 gr des Salzes gaben bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom 0,2702 gr CO_2, 0,1017 gr H^2O und hinterliessen 0,0506 ZnO.

Gefunden:	Berechnet für $(C^5H^9O^4)^2$ Zn:
I. 19,57 % Zn	36,23 % C.
II. 35,92 % C	5,43 % H.
5,51 % H	19,68 % Zn.
19,80 % Zn.	

Die charakteristische Eigenschaft dieses Salzes, in heissem Wasser schwerer löslich zu sein als in kaltem, liefert eine gute Methode, die Tiglicerinsäure direkt aus der Lösung der mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Körper zu gewinnen. Hierzu neutralisiert man diese Lösung mit kohlensaurem Zink, und dampft sie bis zu einem dicken Brei ein, den man nun schnell absaugt und mit heissem Wasser auswäscht.

Nach wiederholtem Auflösen in kaltem Wasser und Abscheiden in der Wärme ist das Zinksalz rein und wird jetzt in wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nach dem Abfiltrieren des gebildeten Schwefelzinks und Abdampfen der Lösung bis zur Syrupdicke

erstarrt die Tiglicerinsäure nach kurzem Verweilen über Schwefelsäure im Exsiccator.

Oxydation der Angelicasäure mit Kaliumpermanganat.

Die Ausführung der Oxydation entsprach genau der der Tiglinsäure und auch die weitere Behandlung der durch Ausschütteln mit Aether gewonnenen Oxydationsprodukte erfolgte in derselben Weise. Auch hier bildeten die Aetherrückstände einen rotbraun gefärbten Syrup. Die Gewinnung einer Dioxysäure aus demselben bot jedoch noch grössere Schwierigkeiten, als sie bei derjenigen der Tiglicerinsäure waren. Weder zeigte der wasserfreie Syrup selbst die Neigung fest zu werden, noch konnte nach dem Auflösen desselben in wenig Aether und starker Abkühlung die Abscheidung eines festen Productes erreicht werden. Es wurde mit einer Reihe von Salzen, wie mit dem Calcium-, Baryum-, Kupfer-, Blei-, Kadmium- und Zinksalz eine Trennnng der Dioxysäure von den ihr beigemengten Körpern zu erreichen versucht, doch kein einziges derselben krystallisierte oder besass besondere charakteristische Eigenschaften, welche sich hierzu verwenden liessen. Nach sehr langem Stehen im Eisschrank krystallisierte endlich aus der konzentrierten ätherischen Lösung des Syrups eine Säure in kleinen Nadeln aus, die abfiltriert und mit Aether gewaschen wurden. Wenn es nun auch gelang, mit Hilfe dieser festen Säure weitere kleine Mengen derselben aus der ätherischen Lösung zur Abscheidung zu bringen, so war es jedoch nicht möglich, mehr als annährernd zwei Gramm im Ganzen zu gewinnen. Die Säure löste sich nunmehr schwer in Aether

auf und wurde aus diesem Lösungsmittel so lange umkrystallisiert, bis sie einen glatten und konstanten Schmelzpunkt zeigte. Sie schmilzt dann zwischen 110 und 111°.

Zur Verbrennung wurde die gut pulverisierte Säure über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrocknet.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1848 gr Substanz lieferten 0,3027 gr CO_2 und 0,1243 gr H^2O.

Gefunden:	Berechnet für $C^5H^{10}O^4$:
44,67 % C	44,77 % C
7,47 % H	7,46 % H.

Ich schlage vor, diese Säure Angelicerinsäure zu nennen.

Gegen die verschiedenen Lösungsmittel verhält sich diese Dioxysäure genau ebenso wie die aus der Tiglinsäure erhaltene. Sie ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Die Prüfung der Angelicerinsäure auf ihre Fähigkeit zur Oxylactonbildung wurde in derselben Weise wie bei der Tiglicerinsäure ausgeführt. Aus der alkalischen Lösung konnte mit Aether nichts ausgeschüttelt werden. Von 0,87 gr der angewandten Säure wurden 0,86 gr zurückgewonnen. Von ihren Salzen konnte nur das Calcium- und Zinksalz untersucht werden, da die nach einem Verlust mir verbleibende Menge der Säure zur Darstellung der andern Salze nicht mehr ausreichte.

Angelicerinsaure Salze. — Angelicerinsaures Calcium.

Die Darstellung dieses Salzes aus der mir noch verbliebenen Säuremenge wurde zu dem Zwecke unter-

nommen, das Verhalten des angelicerinsauren Calciums gegen absoluten Alkohol kennen zu lernen. Das Salz ist hierin vollkommen unlöslich und unterscheidet sich dadurch von dem entsprechenden tiglicerinsauren Salz.

Angelicerinsaures Zink.

Ein Gramm der reinen Säure wurde in Wasser gelöst und in der Wärme mit kohlensaurem Zink neutralisiert. Die schwach sauer reagierende Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Selbst bei starker Konzentration erfolgte keine Abscheidung. Ueber Schwefelsäure erstarrt das Salz nach dem Verdunsten des Wassers zu einer harten und spröden Masse. Es unterscheidet sich also durch seine gleich leichte Löslichkeit in kaltem sowohl als auch in heissem Wasser wesentlich von dem entsprechenden tiglicerinsauren Salz. Eine Verbrennung des über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht getrockneten Salzes im Sauerstoffstrom gab folgende Zahlen:

0,1902 gr des Salzes lieferten 0,2518 gr CO_2.
0,0840 gr H^2O und hinterliessen 0,0468 gr Zn O.

Gefunden:	Berechnet für $(C^5H^9O^4)^2$ Zn:
36,10 % C	36,23 % C
5,49 % H	5,43 % H
19,75 % Zn	19,68 % Zn.

Ueber Dioxysäuren, welche aus der Tiglinsäure und Angelicasäure gebildet wurden, finden sich Angaben in einem Referat (Bericht 1891, 668) über eine Arbeit Kondakows (Journ. der russ. phys. chem. Ges. 1891, p. 178—217). Nach diesem erhielt Kondakow bei der

Oxydation dieser Säuren mit Kaliumpermanganat zwei Dioxysäuren. Da aber weder die Eigenschaften der Säure selbst noch diejenigen ihrer Salze dort beschrieben werden, so kann ein Vergleich mit den hier erhaltenen nicht durchgeführt werden. Die von Melikoff, wenn auch auf ganz anderem Wege erhaltenen Dioxysäuren (Ann. 234, 232; 257, 217 u. 266, 379) erweisen sich durch die Verschiedenheit ihres Schmelzpunktes sowohl als auch aus dem Verhalten ihrer Salze als vollkommen verschieden von den vorher beschriebenen Dioxysäuren.

Nach dem Verhalten der Tiglinsäure und Angelicasäure bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat, wodurch beide in beständige Dioxysäuren übergeführt werden, muss man annehmen, dass die für die Angelicasäure aufgestellte Formel, welche die doppelte Bindung in der $\beta\gamma$-Stellung zur Carboxylgruppe annimmt, nicht richtig ist; denn alle bisher im hiesigen Laboratorium untersuchten $\beta\gamma$ ungesättigten Säuren gaben bei der Oxydation in alkalischer Lösung unbeständige Dioxysäuren, welche, sobald sie aus ihren Salzen mit verdünnter Salzsäure in der Wärme frei gemacht werden, in neutrale Oxylactone übergehen.

Curriculum vitæ.

Als Sohn des Particuliers Friedrich Wilhelm Penschuck und seiner Ehefrau Ludovica geb. Waaga, wurde ich, Gotthilf Max Penschuck, am 29. Dezember 1867 zu Tilsit in Ostpreussen geboren. Vom Jahre 1874 bis zum Jahre 1888 besuchte ich das Realgymnasium zu Tilsit, welches ich Ostern 1888 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Während der beiden ersten Semester nach meiner Immatrikulation an der Albertina zu Königsberg i. Pr. hörte ich medicinische Vorlesungen und wandte mich erst dann dem Studium der Chemie zu. Am 22. Oktober 1890 wurde ich an der Universität Strassburg immatrikuliert, der ich bis jetzt angehöre. Von Oktober 1892 ab bekleide ich die Stelle eines Hilfsassistenten am hiesigen chemischen Laboratorium.

Meine Lehrer waren die Herren Prof.: Stieda, Lossen und Prosector Dr. Zander in Königsberg; Fittig, Kohlrausch, Bücking, Graf zu Solms und Rose, sowie die Herren Privatdocenten: Wolff, Marburg und Wiener in Strassburg.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle den genannten Herren meinen besten Dank auszusprechen.